第 29 卷 第 11 期 材 料 研 究 学 报 Vol. 29 No. 11
2015 年 11 月 CHINESE JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH November 2015

棕榈醇-棕榈酸-月桂酸/SiO_2复合相变调湿材料的制备*

张 浩 黄新杰 刘秀玉

(安徽工业大学 建筑工程学院 马鞍山 243032)

摘 要 以SiO_2为载体、以棕榈醇-棕榈酸-月桂酸为相变材料制备了棕榈醇-棕榈酸-月桂酸/SiO_2复合相变调湿材料, 用等温吸放湿法、步冷曲线法、红外光谱分析(FT-IR)、扫描电镜(SEM)、激光粒度分析(LPSA)、热重分析(TG)及差示扫描量热分析(DSC)等手段对其进行了表征。结果表明: SiO_2对棕榈醇-棕榈酸-月桂酸有较好的包裹效果, 所形成的棕榈醇-棕榈酸-月桂酸/SiO_2复合相变调湿材料不但具有较好的控温性能, 还具有良好的调湿性能。

关键词 复合材料, 棕榈醇-棕榈酸-月桂酸, SiO_2, 调湿性能, 控温性能

分类号 TU522 文章编号 1005-3093(2015)11-0867-07

Preparation of Hexadecanol-Palmitic Acid-Lauric Acid/SiO_2 Composite as Phase Change Material for Humidity Control

ZHANG Hao** HUANG Xinjie LIU Xiuyu

(School of Civil Engineering and Architecture, Anhui University of Technology, Ma'anshan 243032, China)

*Supported by National Natural Science Foundation of China No. 51206002.

Manuscript received May 7, 2015; in revised form July 4, 2015.

**To whom correspondence should be addressed, Tel: 18755512282, E-mail: fengxu19821018@163.com

ABSTRACT A hexadecanol-palmitic acid-lauric acid/SiO_2 composite as phase change material for humidity control was prepared with SiO_2 as carrier and hexadecanol-palmitic acid-lauric acid as phase change material. The performance, molecular structure and morphology of the prepared composite were characterized by using methods of isothermal sorption, cooling curve, FT-IR, SEM, LPSA, TG, DSC and so on. The results show that SiO_2 was good coated with hexadecanol-palmitic acid-lauric acid; the prepared phase change material exhibits good performance both in temperature- and humidity-control.

KEY WORDS composite, hexadecanol-palmitic acid-lauric acid, SiO_2, humidity controlling performance, temperature controlling performance

低廉的多孔无机纳米SiO_2具有纳米效应、平均粒径小、比表面积大、表面能高和三维网络结构, 将其作为载体[1]与适宜建筑相变温度的有机酸复合实现对脂肪酸的有效固定[2], 既可提高相变材料的热稳定性, 又提高了与无机建筑材料的相容性。目前的研究多集中于二元有机相变材料与廉价多孔无机材料(SiO_2)复合[3-5], 对三元有机相变材料与SiO_2复合的研究比较少[6]。因为极少关注多孔无机材料(SiO_2)网络空隙结构可能具有的调湿性能, 导致所研究的SiO_2基复合相变材料只能改善室内环境热舒适度, 而不能改善室内环境湿舒适度。本文以SiO_2作为载体材料, 棕榈醇-棕榈酸-月桂酸作为相变材料, 采用溶胶-凝胶法[7]制备棕榈醇-棕榈酸-月桂酸/SiO_2复合相变调湿材料, 用FT-IR、SEM、LPSA、TG、DSC等手段表征癸酸-棕榈酸/SiO_2复合相变材料的组成结构、微观形貌、粒径分布、热重和热性能, 并通过等温吸放湿法和步冷曲线法研究棕榈醇-棕榈酸-月桂酸/SiO_2复合相变调湿材料的调湿性能和控温性能。

1 实验方法

主要原料: 正硅酸乙酯($Si(OC_2H_5)_4$); 无水乙醇(CH_3CH_2OH), 分析纯; 棕榈醇($C_{16}H_{34}O$, 分析纯); 棕榈酸($C_{16}H_{32}O_2$), 分析纯; 月桂酸($C_{12}H_{24}O_2$, 分析纯);

* 国家自然科学基金资助项目51206002。
2015年5月7日收到初稿; 2015年7月4日收到修改稿。
本文联系人: 张 浩

盐酸(HCl), 分析纯; 氨水($NH_3 \cdot H_2O$), 分析纯; 实验用水均为去离子水。

制备工艺: 将棕榈醇、棕榈酸和月桂酸按质量分数比(30%: 20%: 50%)混合后放入烧杯中, 在60℃水浴条件下溶解并搅拌2 h使其分散均匀, 得到棕榈醇-棕榈酸-月桂酸。将0.15 mol的正硅酸乙酯与0.783 mol的无水乙醇和1.3545 mol去离子水依次加入烧杯中, 用恒温磁力搅拌器在中速、60℃水浴条件下搅拌10 min。将得到的混合液放入超声波细胞破碎仪中分散15 min, 用盐酸和氨水调整混合液的pH值为2.68, 然后放到超声波细胞破碎仪中继续分散15 min, 得到SiO_2溶胶。

将0.0765 mol的棕榈醇-棕榈酸-月桂酸加入到SiO_2溶胶中, 用恒温磁力搅拌器在高速、60℃水浴条件下搅拌15 min, 然后再一次超声波分散45 min以使棕榈醇-棕榈酸-月桂酸均匀的分散, 使其嵌入到SiO_2载体中。将得到的水溶胶放到60℃恒温水浴锅中陈化2 h得到凝胶, 将凝胶放在80℃干燥箱中烘干8 h后得到棕榈醇-棕榈酸-月桂酸/SiO_2复合相变调湿材料。

性能测试: 使用万分之一精密天平作为主要测试仪器, 采用等温吸放湿法[8-9] 测试调湿性能。将5 g试样置于干燥箱中干燥, 当试样间隔24 h的3次连续称量质量差小于0.1%时则认为试样完全干燥。将干燥后的试样放置在干燥皿中饱和盐溶液挡板的上方, 在某一相对湿度条件下试样间隔24 h的3次连续称量质量差小于0.1%时则认为试样吸湿达到平衡, 然后将试样放置在另一相对湿度环境中。重复上述步骤, 周期称量试样在每种湿度环境中达到平衡后的质量并记录。上述测试过程共有7种相对湿度环境(见表1), 变化范围为32.78%−97.30%。放湿试验步骤同上。试样的平衡含湿量(g/g)为

$$u = \frac{m - m_0}{m_0} \tag{1}$$

表1 饱和盐溶液的相对湿度(25℃)

Table 1 Relative humidity of saturated salt in water (25℃)

Relative humidity/%	Molecular formula
32.78	$MgCl_2$
43.16	K_2CO_3
52.89	$Mg(NO_3)_2$
64.92	$CoCl_2$
75.29	NaCl
84.34	KCl
97.30	K_2SO_4

式中m_0为干燥状态下试样的质量(g), m为吸放湿后的试样质量(g)。

选取热电偶作为主要仪器, 采用步冷曲线法[10-12] 测试控温性能。将2.5 g试样放入试管, 将热电偶的温度探头没入试样中。将试管放入40℃水浴中, 待试样温度升至35℃时取出试管放入10℃水浴中, 使试样的温度降至15℃。在35−15℃降温过程中每5 s用热电偶对试样的温度采点一次, 然后作图, 用35−15℃降温过程所需的时间表示试样的控温性能。

试样的表征: 使用BRUKER VECIOR22型傅立叶变换红外光谱仪(FT-IR)分析棕榈醇-棕榈酸-月桂酸/SiO_2复合相变调湿材料的组成结构; 用JSM-6510LV型扫描电镜(SEM)分析其的微观形貌; 用NANOPHOX型激光粒度分析仪(LPSA)分析其的粒径分布; 用TA仪器公司Q600型热重分析仪(TG)分析其热稳定性能; 用TA 2910型差示扫描量热仪(DSC)分析其热性能。

2 结果和讨论

2.1 棕榈醇-棕榈酸-月桂酸/SiO_2复合相变调湿材料的组成

图1a给出了SiO_2的FT-IR测试结果。可见SiO_2在1056.47, 792.75, 933.75 cm^{-1}处分别出现环状Si-O-Si的反对称伸缩振动吸收峰、Si-O-Si的对称伸缩振动吸收峰和Si-OH的弯曲振动吸收峰。图1b给出了棕榈醇-棕榈酸-月桂酸的FT-IR测试结果。可见棕榈醇-棕榈酸-月桂酸在2917.05和2849.35 cm^{-1}处出现—CH_3、—CH_2的反对称伸缩振动和对称伸缩振动引起的C-H键伸缩振动峰, 1464.88和939.35 cm^{-1}处出现-OH面内弯曲和面外弯曲振动引起的吸收峰, 1706.44 cm^{-1}处出现C=O伸缩振动吸收峰。图1c给出了棕榈醇-棕榈酸-月桂酸/SiO_2复合相变调湿材料的FT-IR测试结果。可见棕榈醇-棕榈酸-月桂酸/SiO_2复合相变调湿材料在2917.34, 2849.75, 1710.27, 1466.16, 1057.93, 938.40, 和800.03 cm^{-1}处均出现SiO_2和棕榈醇-棕榈酸-月桂酸的吸收峰, 其位置和强弱只是稍微发生转移和变化。这个结果说明, 棕榈醇-棕榈酸-月桂酸/SiO_2复合相变调湿材料中棕榈醇-棕榈酸-月桂酸与SiO_2未发生显著的化学作用, 仅仅是物理嵌合。

2.2 棕榈醇-棕榈酸-月桂酸/SiO_2复合相变调湿材料的形貌

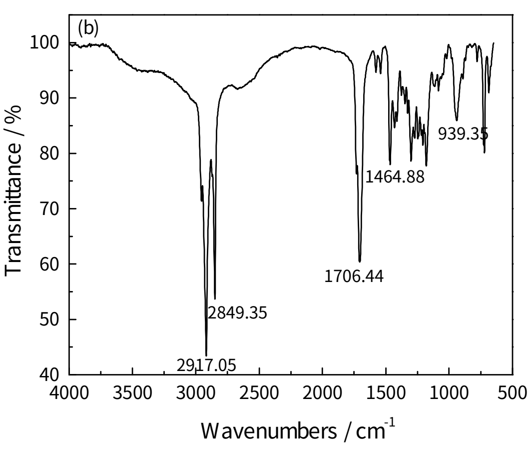
图2a给出了SiO_2的SEM测试结果, 可见SiO_2整体呈现海绵状, 颗粒通过聚集和短颈相连形成一种

三维网络结构, 并且形成大量的孔隙, 孔隙的结构清晰、尺寸较小。图2b给出了棕榈醇-棕榈酸-月桂酸/SiO_2复合相变调湿材料的SEM测试结果, 可见棕榈醇-棕榈酸-月桂酸/SiO_2复合相变调湿材料呈现不规则的颗粒状, 类似多个小球状体被串连在一起, 存在一定的团聚现象。这个结果说明, 棕榈醇-棕榈酸-月桂酸通过溶胶-凝胶的方式有效地穿插进SiO_2的孔隙, 较好地被包裹于SiO_2中, 有良好的定形效果。

2.3 棕榈醇-棕榈酸-月桂酸/SiO_2复合相变调湿材料的粒径分布

图3a给出了SiO_2的LPSA测试结果, 可见SiO_2的 d_{10}=224.16 nm、d_{50}=382.31 nm 和 d_{90}=698.64 nm, 与SiO_2的微观形貌测试结果(图2a)基本一致。这是因为, 作为分散介质的去离子水和SiO_2都是极性较强的分子。根据相似相容原理, 极性介质—去离子水对SiO_2的分散作用较好。图3b给出了棕

(a)
792.75
933.75
1056.47
Transmittance / %
Wavenumbers / cm-1



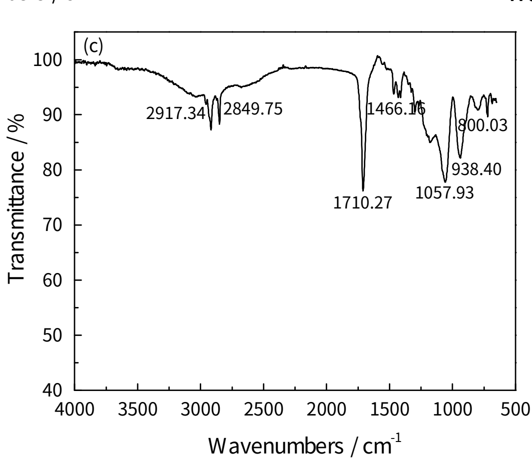


图1 SiO_2、棕榈醇-棕榈酸-月桂酸以及棕榈醇-棕榈酸-月桂酸/SiO_2复合相变调湿材料的FT-IR测试结果

Fig.1 FT-IR measurement results of SiO_2 (a), hexadecanol-palmitic acid-lauric acid (b) and hexadecanol-palmitic acid-lauric acid/SiO_2 composite phase change and humidity controlling materials (c)

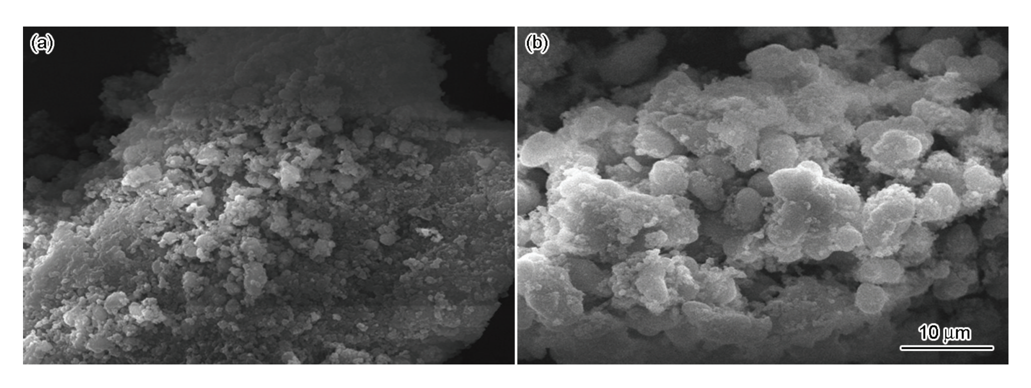


图2 SiO_2和棕榈醇-棕榈酸-月桂酸/SiO_2复合相变调湿材料的SEM像

Fig.2 SEM measurement results of SiO_2 (a) and hexadecanol-palmitic acid-lauric acid/SiO_2 composite phase change and humidity controlling materials (b)

榈醇-棕榈酸-月桂酸/SiO_2复合相变调湿材料的LPSA测试结果。可见棕榈醇-棕榈酸-月桂酸/SiO_2复合相变调湿材料的d_{10}=1551.88 nm、d_{50}=2570.29 nm和d_{90}=4612.13 nm基本与棕榈醇-棕榈酸-月桂酸/SiO_2复合相变调湿材料的微观形貌测试结果图2b一致。这说明，去离子水对棕榈醇-棕榈酸-月桂酸/SiO_2复合相变调湿材料也具有较好的分散作用，进一步验证了SiO_2对棕榈醇-棕榈酸-月桂酸良好的包裹效果。

2.4 棕榈醇-棕榈酸-月桂酸/SiO_2复合相变调湿材料的热稳定性能

图4a给出了SiO_2的TG测试结果，可见SiO_2在700℃时的失重率仅为10.50%。这是SiO_2吸附的水分和残存的有机基团挥发所致。图4b给出了棕榈醇-棕榈酸-月桂酸的TG测试结果。可见棕榈醇-棕榈酸-月桂酸的主要失重区间为150−400℃，400℃时棕榈醇-棕榈酸-月桂酸的失重率已达到95%以上，700℃时棕榈醇-棕榈酸-月桂酸的失重率为

(a)
d_{10}=224.16 nm
d_{50}=382.31 nm
d_{90}=698.64 nm
Cumulative distribution / %
Density distribution / %
Particle size / nm

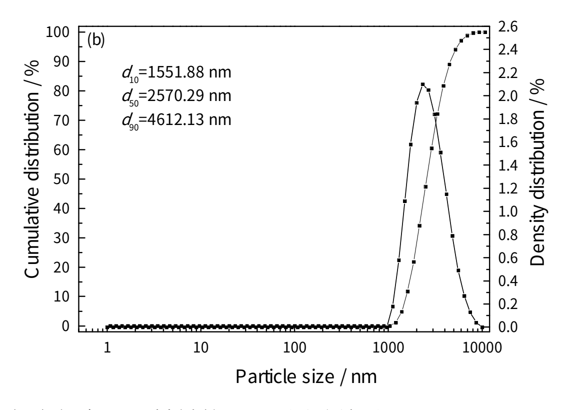


图3 SiO_2和棕榈醇-棕榈酸-月桂酸/SiO_2复合相变调湿材料的LPSA测试结果

Fig.3 LPSA measurement results of SiO_2(a) and hexadecanol-palmitic acid-lauric acid/SiO_2 composite phase change and humidity controlling materials (b)

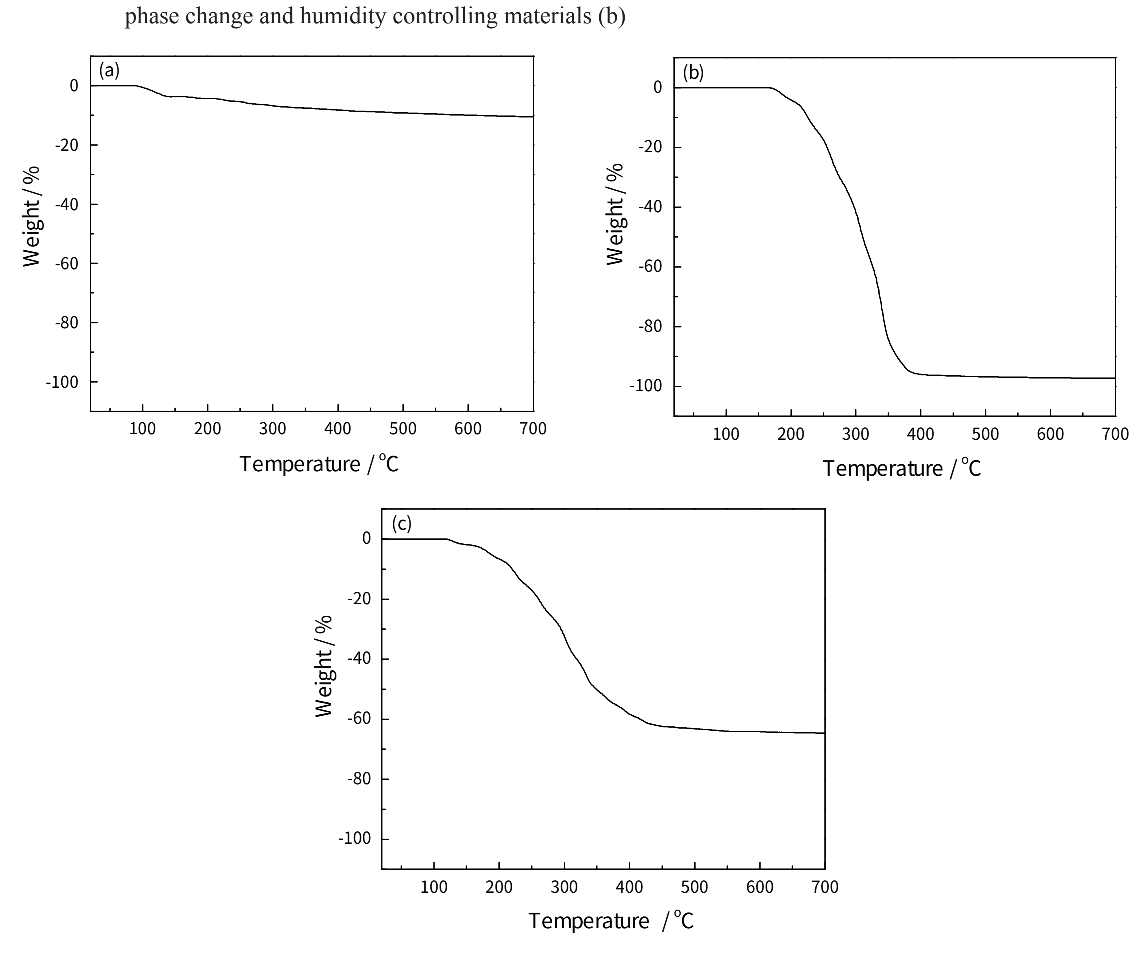


图4 SiO_2、棕榈醇-棕榈酸-月桂酸以及棕榈醇-棕榈酸-月桂酸/SiO_2复合相变调湿材料的TG测试结果

Fig.4 TG measurement results of SiO_2 (a), hexadecanol-palmitic acid-lauric acid (b) and hexadecanol-palmitic acid-lauric acid/SiO_2 composite phase change and humidity controlling materials (c)

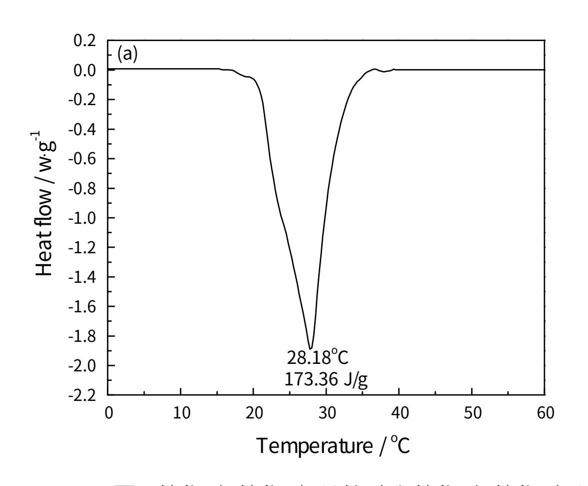
97.29%。图4c给出了棕榈醇-棕榈酸-月桂酸/SiO_2复合相变调湿材料的TG测试结果。可见棕榈醇-棕榈酸-月桂酸/SiO_2复合相变调湿材料从120℃左右开始失重, 120−400℃是主要失重区间。这主要是棕榈醇-棕榈酸-月桂酸的挥发引起的, 700℃时的失重率为64.70%, 由此可以推算出棕榈醇-棕榈酸-月桂酸的质量分数约为54.20%。同时还可以看出, 棕榈醇-棕榈酸-月桂酸/SiO_2复合相变调湿材料在120℃以下没有发生分解或质量损失, 说明其具有良好的稳定性, 适合在建筑领域使用。

2.5 棕榈醇-棕榈酸-月桂酸/SiO_2复合相变调湿材料的热性能

图5a给出了棕榈醇-棕榈酸-月桂酸的DSC测试结果, 可见棕榈醇-棕榈酸-月桂酸的相变温度为28.18℃, 相变焓为173.36 J/g。图5b给出了棕榈醇-棕榈酸-月桂酸/SiO_2复合相变调湿材料的DSC测试结果, 可见棕榈醇-棕榈酸-月桂酸/SiO_2复合相变调湿材料的相变温度为27.05℃, 相变焓为91.35 J/g。棕榈醇-棕榈酸-月桂酸与棕榈醇-棕榈酸-月桂酸/SiO_2复合相变调湿材料的相变温度相差只有1.13℃, 说明SiO_2作为包裹材料对棕榈醇-棕榈酸-月桂酸/SiO_2复合相变调湿材料的相变温度影响较小, 主要由棕榈醇-棕榈酸-月桂酸的性能决定。同时, 根据棕榈醇-棕榈酸-月桂酸与棕榈醇-棕榈酸-月桂酸/SiO_2复合相变调湿材料的相变焓也可推算出棕榈醇-棕榈酸-月桂酸/SiO_2复合相变调湿材料中棕榈醇-棕榈酸-月桂酸的质量分数约为52.69%。这个结果与棕榈醇-棕榈酸-月桂酸/SiO_2复合相变调湿材料的热稳定性能测试结果推算出棕榈醇-棕榈酸-月桂酸的质量分数约为54.20%基本一致。

2.6 棕榈醇-棕榈酸-月桂酸/SiO_2复合相变调湿材料的相变调湿性能

图6a给出了SiO_2的调湿性能测试结果。可见SiO_2在相对湿度97.30%时其平衡含湿量达到0.1786~0.1808 g/g, 而且在舒适湿度范围40%−65%之间的吸湿平衡含湿量为0.0608−0.0977 g/g, 放湿



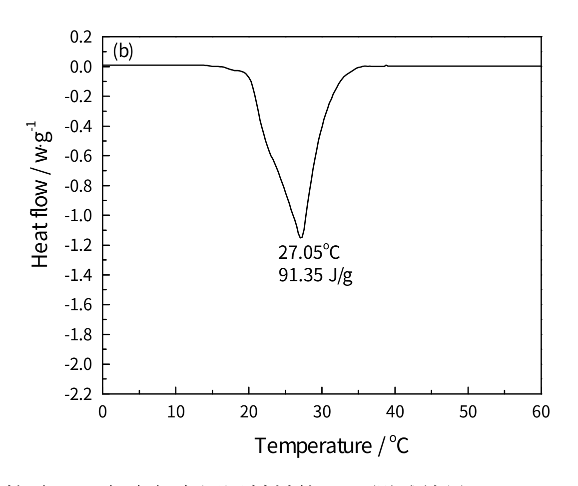
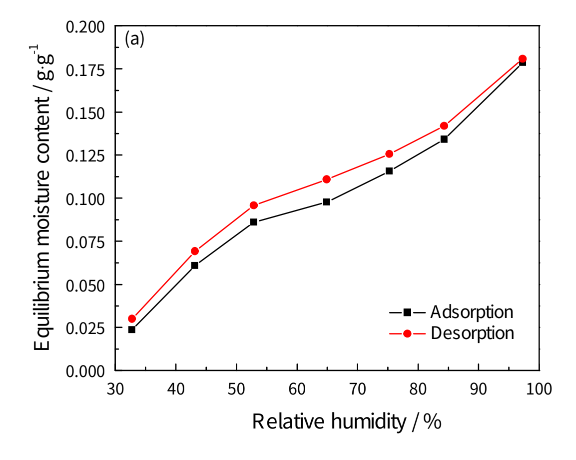


图5 棕榈醇-棕榈酸-月桂酸和棕榈醇-棕榈酸-月桂酸/SiO_2复合相变调湿材料的DSC测试结果

Fig.5 DSC measurement results of hexadecanol-palmitic acid-lauric acid (a) and hexadecanol-palmitic acid-lauric acid/SiO_2 composite phase change and humidity controlling materials (b)



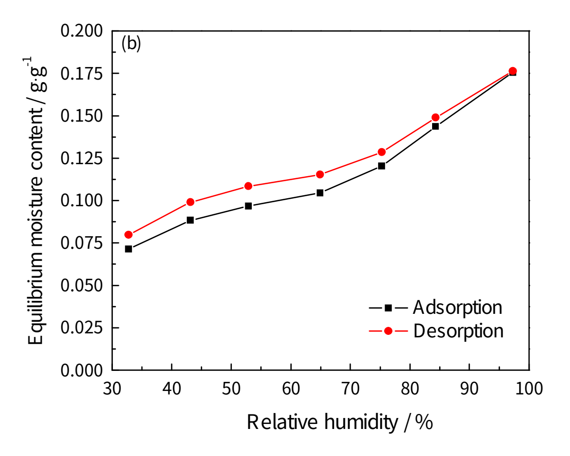
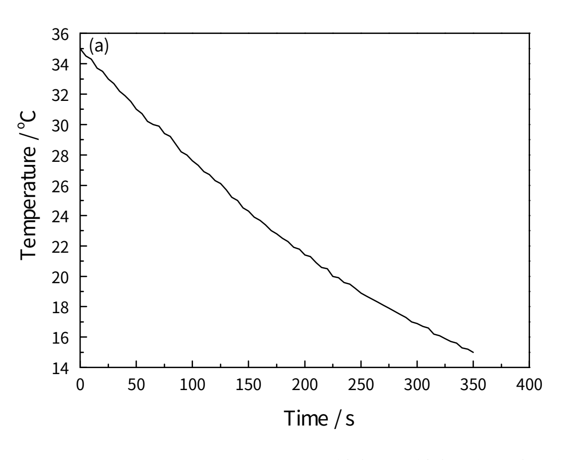


图6 SiO_2和棕榈醇-棕榈酸-月桂酸/SiO_2复合相变调湿材料的调湿性能

Fig.6 Humidity controlling performance of SiO_2 (a) and hexadecanol-palmitic acid-lauric acid/SiO_2 composite phase change and humidity controlling materials (b)



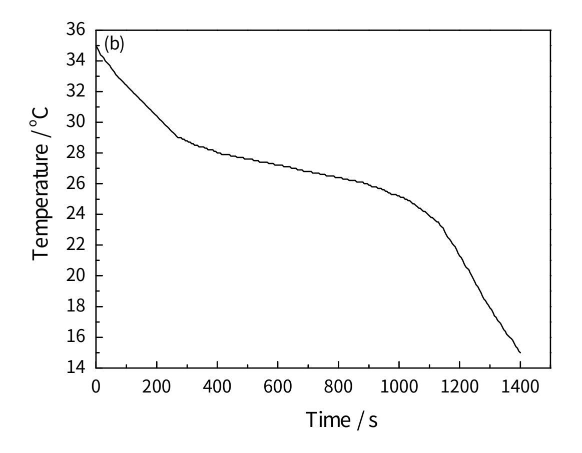


图7 SiO_2和棕榈醇-棕榈酸-月桂酸/SiO_2复合相变调湿材料的控温性能

Fig.7 Temperature controlling performance of SiO_2 (a) and hexadecanol-palmitic acid-lauric acid/SiO_2 composite phase change and humidity controlling materials (b)

平衡含湿量为0.0692-0.1108 g/g。这表明，SiO_2具有较好的调湿性能，因为SiO_2具有较大的孔体积和孔比表面积有利于吸附水分子。图6b给出了棕榈醇-棕榈酸-月桂酸/SiO_2复合相变调湿材料的调湿性能测试结果。可见棕榈醇-棕榈酸-月桂酸/SiO_2复合相变调湿材料在相对湿度97.30%时其平衡含湿量达到0.1755-0.1763 g/g，而且在舒适湿度范围40%-65%之间的吸湿平衡含湿量为0.0883-0.1045 g/g，放湿平衡含湿量为0.0990-0.1153 g/g。可以看出，棕榈醇-棕榈酸-月桂酸/SiO_2复合相变调湿材料也具有较好的调湿性能，并且其调湿性能与SiO_2调湿性能相差不大。这进一步验证了SiO_2对棕榈醇-棕榈酸-月桂酸良好的包裹效果，说明了棕榈醇-棕榈酸-月桂酸/SiO_2复合相变调湿材料的调湿性能主要由SiO_2性能决定。

图7a给出了SiO_2的控温性能测试结果，可见SiO_2的步冷曲线在降温过程中呈现线性变化，说明SiO_2不具有潜热性能。图7b给出了棕榈醇-棕榈酸-月桂酸/SiO_2复合相变调湿材料的控温性能测试结果，可见棕榈醇-棕榈酸-月桂酸/SiO_2复合相变调湿材料的步冷曲线在24~28℃之间出现明显的相变平台，并且持续时间较长。这个结果说明，棕榈醇-棕榈酸-月桂酸/SiO_2复合相变调湿材料具有较好的控温性能。

3 结　论

1. 以SiO_2作为载体材料、以棕榈醇-棕榈酸-月桂酸作为相变材料，采用溶胶-凝胶法制备的棕榈醇-棕榈酸-月桂酸/SiO_2复合相变调湿材料具有较好的控温性能，还具有良好的调湿性能，相变温度为27.05℃，相变焓为91.35 J/g。

2. 棕榈醇-棕榈酸-月桂酸/SiO_2复合相变调湿材料中棕榈醇-棕榈酸-月桂酸与SiO_2未发生明显的化学作用，仅仅是物理嵌合。棕榈醇-棕榈酸-月桂酸/SiO_2复合相变调湿材料呈现不规则的颗粒状，出现一定程度的团聚，棕榈醇-棕榈酸-月桂酸较好地包裹在SiO_2中形成良好了的定形效果。

3. 以去离子水为分散介质，棕榈醇-棕榈酸-月桂酸/SiO_2复合相变调湿材料具有较好的分散性效果。棕榈醇-棕榈酸-月桂酸/SiO_2复合相变调湿材料失重的主要原因是棕榈醇-棕榈酸-月桂酸的挥发，可推算出棕榈醇-棕榈酸-月桂酸的质量分数约为54.20%。

参 考 文 献

1 F. He, X. D. Wang, D. Z. Wu, New approach for sol-gel synthesis of microencapsulated n-octadecane phase change material with silica wall using sodium silicate precursor, Energy, **67**, 223(2014)

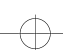
2 A. Sharma, V. V. Tyagi, C. R. Chen, Review on thermal energy storage with phase change materials and applications, Renewable and Sustainable Energy Reviews, **13**(2), 318(2009)

3 ZHANG Hong, WU Xiaohua, WANG Xiaolei, WANG Qianqian, Structure and properties of lauric acid/cetyl alcohol/silicon dioxide composite phase change material, Journal of Materials Science & Engineering, **28**(5), 672(2010)
(张　鸿, 武晓华, 王晓磊, 王倩倩, 月桂酸/十六醇/二氧化硅复合相变材料的结构与性能, 材料科学与工程学报, **28**(5), 672(2010))

4 B. X. Li, T. X. Liu, L. Y. Hu, L. N. Gao, Fabrication and properties of microencapsulated paraffin@SiO_2 phase change composite for thermal energy storage, Acs Sustainable Chemistry & Energy, **1**(3), 374(2013)

5 FU Lujun, DONG Faqin, YANG Yushan, HE Ping, Preparation and characterization of binary fatty acid/SiO_2 composite phase change energy storage materials, Journal of Functional Materials, **44**(4), 1 (2013)
(付路军, 董发勤, 杨玉山, 何　平, 二元脂肪酸/SiO_2复合相变储能材料的制备与表征, 功能材料, **44**(4), 1(2013))

6 YU Yongsheng, JING Qiangshan, SONG Fangfang, Study on the ternary phase change system of H/PA/LA, Journal of Building Ma-





terials, **16**(1), 97(2013)
(于永生, 井强山, 宋方方, 十六醇/十六酸/十二酸三元复合相变体系研究, 建筑材料学报, **16**(1), 97(2013))

7 ZHANG Hao, HUANG Kai, HUANG Xinjie, Study on degradation effect of Ce-TiO_2 photocatalyst coating on formaldehyde solution and its prediction model, Chinese Rare Earths, **35**(4), 18(2014)
(张 浩, 黄 凯, 黄新杰, Ce-TiO_2光催化涂料降解甲醛溶液的性能研究及预测模型, 稀土, **35**(4), 18(2014))

8 LI Kuishan, ZHANG Xu, HAN Xing, ZHU Dongming. Experimental research of isothermal sorption curve of building materials, Journal of Building Materials, **12**(1), 81(2009)
(李魁山, 张 旭, 韩 星, 朱东明, 建筑材料等温吸放湿曲线性能实验研究, 建筑材料学报, **12**(1), 81(2009))

9 HUANG Zishuo, YU Hang, ZHANG Meiling, Humidity-control materials and their humidity absorption and desorptlion rate variation, Journal of Tongji University(Natural Science), **42**(2), 310(2014)
(黄子硕, 于 航, 张美玲, 建筑调湿材料吸放湿速度变化规律, 同济大学学报(自然科学版), **42**(2), 310(2014))

10 SHANG Jianli, WANG Si, DONG Li, Prepared of PAR/POL/SOD-composite-wall microencapsulated and research of energy storage and humidity-control performance, Journal of Functional Materials, **44**(8), 1141(2013)
(尚建丽, 王 思, 董 莉, PAR/POL/SOD复合微胶囊的制备及热湿性能研究, 功能材料, **44**(8), 1141(2013))

11 G. Y. Fang, Z. Chen, H. Li, Synthesis and properties of microencapsulated paraffin composites with SiO_2 shell as thermal energy storage materials, Chemical Engineering Journal, **163**(1-2), 154(2010)

12 SHANG Jianli, Li Qianming, WANG Zhengjun. Preparation and thermal performance tests of microencapsulated gypsum-based phase change building material, Acta Energiae Solaris Sinica, **33**(12), 2140(2012)
(尚建丽, 李乔明, 王争军, 微胶囊相变储能石膏基建筑材料制备及性能研究, 太阳能学报, **33**(12), 2140(2012))

